10/580976

WO 2005/063027

PCT/EP2004/012769

# 1AP20 Rec'd PCT/PTO 31 MAY 2006

Proteinhaltige, schlauchförmige Nahrungsmittelhülle mit Innenverstärkung

Die Erfindung betrifft eine schlauchförmige Nahrungsmittelhülle mit Innenverstärkung sowie ihre Verwendung als künstliche Wursthülle.

5

10

Schlauchförmige Nahrungsmittelhüllen auf Basis von regenerierter Cellulose mit einer Innenverstärkung aus einem Faserpapier, insbesondere aus Hanffaserpapier, sind seit langem bekannt (s. G. Effenberger, Wursthüllen - Kunstdarm, 2. Aufl. [1991] Holzmann Buchverlag, Bad Wörishofen, S. 23/24). Sie werden allgemein als künstliche Wursthüllen verwendet. Hergestellt werden diese Hüllen nach dem Viskoseverfahren, das viele Prozeßstufen beinhaltet, apparativ sehr aufwendig ist und eine intensive Reinigung von Abluft und Abwasser erfordert.

15

Als Alternative wurde das Aminoxid-Verfahren entwickelt. Darin wird die Cellulose nicht mehr chemisch derivatisiert (wie im Viskoseverfahren), sondern rein physikalisch gelöst in einem wäßrigen Aminoxid, insbesondere in N-Methyl-morpholin-N-Oxid(NMMO)-Monohydrat. Die in dem wäßrigen Aminoxid gelöste Cellulose kann, wie in dem Viskoseverfahren, auf ein zu einem Schlauch geformtes, bahnförmiges Fasermaterial aufgebracht werden. Der so beschichtete Schlauch wird dann durch ein Bad mit verdünntem, wäßrigen Aminoxid geführt. In dem Bad wird die Cellulose ausgefällt. Auf diese Weise wird eine nahtlose Hülle erhalten.

25

20

Hüllen mit einer Längsnaht lassen sich aus einem entsprechenden Flachmaterial durch allgemein bekannte Verfahren, wie Kleben, Siegeln, Nähen oder Ähnlichem herstellen. Dabei kann das Flachmaterial seinerseits durch Aufschneiden eines großkalibrigen Schlauchs in Längsrichtung und Zerteilen des aufgeschnittenen Schlauchs In parallel verlaufende Bahnen erhalten werden. Auf diese Weise hergestellte Hüllen weisen eine besonders gleichmäßige Dehnung über den gesamten Umfang auf.

30

Bekannt sind auch künstliche Wursthüllen aus Faser-Flächenmaterial, beispielsweise einem Baumwoll-Rundgestrick, das auf der Außenseite mit Kollagen imprägniert ist (DE-C 33 33 387).

BEST AVAILABLE COPY

In der JP-A 51-079748 sind Laminate offenbart aus einem porösen, bahnförmigen Trägermaterial, beispielsweise aus Papier, Textilmaterial oder einer porösen Folie und einer Folie aus wasserlöslichen Polysacchariden, Proteinen und/oder synthetischen Harzen. Als geeignete Polysaccharide sind insbesondere Mannan, Chitin, Alginsäure und Pectin genannt. Als Beispiele für Proteine sind Collagen, Gelatine und Casein erwähnt, als Beispiele für synthetische Harze Polyvinylalkohol, Polyacrylsäure, Polyacrylamid und Polyvinylpyrrolidon. Die Laminate werden zu Nahrungsmittelhüllen, darunter auch Wursthüllen, verarbeitet. Die Hüllen zeigen eine verbesserte Räucherbarkeit, eine hohe Transparenz und eine zufriedenstellende Festigkeit. Laminate haben aber oft den Nachteil, daß die Haftung zwischen Trägermaterial und Folie nicht ausreicht.

Schlauchförmige Hüllen, die aus einem laminierten oder beschichteten Flachmaterial geformt werden, weisen im Bereich der Naht die doppelte Wandstärke auf. Übereinander liegende Nahtstellen bilden dann beim Aufrollen Dickstellen (Wulste). Beim Raffen führen die dicken Nahtbereiche zu leicht gekrümmten Raffraupen. Bei einem Bedrucken der schlauchförmigen Hülle muß zudem darauf geachtet werden, daß das Druckbild nicht in den Bereich der Naht reicht, denn dieser Bereich läßt sich nicht sauber bedrucken.

20

5

10

15

Laminierte oder beschichtete Flachmaterialien lassen sich jedoch einfacher und damit wirtschaftlicher herstellen. Diese lassen sich problemlos zu Hüllen mit Naht verarbeiten. Die Vorteile bei der Herstellung der Hüllen überwiegen die mit der Naht verbundenen Nachteile.

25

30

Es bestand daher die Aufgabe, eine Nahrungsmittelhülle zu entwickeln, die die geschilderten Nachteile nicht mehr oder nur in sehr viel geringerem Maße aufweist. Sie soll einfach, kostengünstig und umweltschonend herstellbar sein. Ihre Eigenschaften, insbesondere ihre Wasserdampf- und Sauerstoff-Barriere-eigenschaften, sollen sich über einen weiten Bereich einstellen lassen, damit sich die Hülle für eine Vielzahl von verschiedenen Nahrungsmitteln verwenden läßt. Sie soll auch weniger anfällig, möglichst sogar resistent sein gegen cellulytisch wirkende Enzyme (Cellulasen), die beispielsweise von Schimmelpilzen gebildet

werden. Die Hüllen sollen zudem ohne chemische Regeneration herstellbar sein, bei der Reaktionsgase und Entquellungswasser entstehen (wie das im Viskoseverfahren stets der Fall ist).

Gelöst wurden die geschilderten Aufgaben durch eine Beschichtung auf Basis von Protein, die gleichmäßig von außen und/oder innen auf ein zu einem Schlauch geformtes Fasermaterial aufgebracht wird. Eine weitere Lösung bestand darin, daß die Beschichtung auf Basis von Protein gleichmäßig auf eine oder beide Seiten eines flachen Fasermaterials aufgebracht wird.

10

5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß eine schlauchförmige Nahrungsmittelhülle mit einer beschichteten flächenförmigen Verstärkungs-Einlage, die dadurch gekennzeichnet ist, daß mindestens eine Schicht wenigstens ein filmbildendes Protein umfaßt.

15

20

25

30

Die flächenförmige Einlage ist bevorzugt ein verfestigtes Vlies oder Spinnvlies, das gegebenenfalls imprägniert ist. Ein- oder beidseitig imprägniert werden kann die flächenförmige Einlage auch nach dem Aufbringen der proteinhaltigen Schicht. Dabei kann das beschichtete Flachmaterial oder die daraus geformte schlauchförmige Hülle imprägniert werden. Mit einer solchen Imprägnierung kann beispielsweise die Bräthaftung eingestellt oder die Schimmelresistenz erhöht werden. Die Imprägnierung kann auch übertragbare Farb-, Aroma-, Geruchs- und/oder Geschmackskomponenten umfassen (beispielsweise Flüssigrauch). In weiteren Ausführungsformen ist die Einlage ein Gewebe, Gewirke, Gestricke oder Gelege oder auch eine poröse Folie. Die flächenförmige Einlage kann aus Natur- und/oder Kunstfasern bestehen. Bevorzugte Materialien sind Baumwolle, Regenerat-Cellulose (Zellwolle), Seide, Polyester, Polyamid, Polyolefin (insbesondere Polypropylen), Polyvinylacetat, Polyacrylnitril, Polyvinylchlorid sowie die entsprechenden Copolymere. Auch Gemische verschiedener Materialen lassen sich einsetzen (z.B. Gemische aus Zellwolle und Polyester). All diese Einlagematerialien können imprägniert sein. Eine Imprägnierung kann beispielsweise erreicht werden durch einen Haftvermittler, der die Haftung der Beschichtung verbessert. Die Imprägnierungsmittel werden in einer geringen

5

10

15

20

25

30

Menge verwendet, d.h. die Menge reicht in keiner Weise aus, um die Zwischenräume der flächenförmigen Einlage auszufüllen.

Unter dem Begriff "flächenförmig" sollen Materialien verstanden werden, die relativ dünn, jedoch selbsttragend sind und sich zu einem Schlauch formen lassen. Dicke und Flächengewicht sind auch abhängig von der späteren Verwendung der Hülle. Allgemein beträgt das Flächengewicht 3 bis 1.000 g/m², bevorzugt 10 bis 130 g/m², besonders bevorzugt 12 bis 75 g/m². Ist die flächenförmige Einlage ein Faserpapier, dann hat dieses bevorzugt ein Gewicht von 17 bis 29 g/m². Je nach Anforderung ist das Trägermaterial dehnbar oder praktisch nicht dehnbar. Nicht dehnbare flächenförmige Einlagen sind sinnvoll für Hüllen, bei denen es auf besonders hohe Kaliberkonstanz ankommt. Gegebenenfalls besteht die Einlage wiederum aus 2 oder mehr gleichen oder verschiedenartigen Lagen, beispielsweise einem Faserpapier, das mit einem Textilmaterial verbunden ist.

Die Einlage wird zu einem Schlauch geformt, wobei die Längskanten mehr oder weniger stark überlappen können. Je nach Kaliber der Hülle ist der Überlappungsbereich jedoch allgemein nur wenige Millimeter breit. Als günstig hat sich ein Überlappungsbereich mit einer Breite von 1 bis 6 mm, bevorzugt von 1,5 bis 4 mm, erwiesen.

Die zu einem Schlauch geformte Einlage wird dann gleichmäßig von außen, von innen oder von beiden Seiten beschichtet, wobei die Schicht bzw. Beschichtung wenigstens zum Teil aus einem filmbildenden Protein besteht. Die Einlage kann ebenso gut ein- oder beidseitig beschichtet werden, bevor sie zu einem Schlauch weiterverarbeitet wird. "Filmbildend" bedeutet, daß das Protein eine durchgehende, zusammenhängende Beschichtung bilden kann. Besonders bevorzugte Proteine sind dabei Gelatine oder Kollagen. Gut geeignet sind auch Casein (Milcheiweiß), Sojaprotein, Gluten (Weizenprotein), Zein (Maisprotein), Ardein (Erdnußprotein), Erbsenprotein, Baumwollsamen- oder Fischprotein. Das Protein, insbesondere die Gelatine, ist bevorzugt mit einem anorganischen oder organischen Füllstoff abgemischt. Besonders geeignete anorganische Füllstoffe sind

5

10

15

20

25

30

dabei Kreide, Kalksteinmehl, Calcit, gefälltes Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Bariumcarbonat, Dolomit oder/und andere Mischcarbonate. Besonders geeignete organische Füllstoffe sind feingemahlenes Cellulosepulver, Weizenkleie, native oder/und thermoplastische Stärke (TPS) bzw. Stärkederivate. Im Bereich der nicht derivatisierten Stärke ist native oder/und thermoplastifizierte Mais- oder/und Kartoffelstärke bevorzugt. Stärkederivate sind beispielsweise Stärkeester, wie Stärkeacetate, -maleate, -propionate, -butyrate, -lauroate oder/ und -oleate, Stärkexanthogenate, -phosphate, -sulfate oder/und -nitrate, Stärkeether, wie Stärkemethylether, -ethylether, -propylether, -butylether, -alkenylether. -hydroxyethylether oder/und -hydroxypropylether, gepfropfte Stärken, insbesondere mit Maleinsäure- oder Bernsteinsäureanhydrid gepfropfte Stärke oder/und oxidierte Stärken, wie Dialdehydstärke, Carboxystärke oder/und mit Persulfat abgebaute Stärke. Es können auch weitere Polysaccharide enthalten sein, insbesondere pflanzliche Pulver oder/und Fasern wie u.a. solche aus Baumwolle, Kapok, Flachs, Leinen, Hanf, Jute, Kenaf, Ramie, Sisal, Torf, Stroh, Weizen, Kartoffeln, Tomaten, Karotten, Kokos, Ananas, Äpfeln, Orangen, Fichte, Kiefer oder Kork.

Es ist jedoch hervorzuheben, daß die proteinhaltige Schicht bzw. Beschichtung keine regenerierte oder gefällte Cellulose enthält, sondern daß sie allenfalls, in untergeordneten Mengen von weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Schicht bzw. Beschichtung, einen fein verteilten cellulosischen Füllstoff enthalten kann.

Gelatine wird durch Hydrolyse von Knochen- oder Hautprotein (in der Regel aus Rinderhaut und -knochen) gewonnen, wobei die tripel-helikale Struktur größtenteils zerstört wird. Das Molekulargewicht beträgt etwa 15.000 bis 250.000 g/mol, wobei die Molekulargewichtsverteilung einer Gauß-Kurve entspricht. Gelatine ist weitgehend wasserlöslich. Kollagenfasern sind darin allgemein nicht enthalten.

Das Protein kann auch Kollagen oder Desamidokollagen sein, das vorzugsweise mit Kollagenfasern abgemischt ist. Die Fasern haben zweckmäßig eine Länge von 0,1 bis 4,0 cm. Der Anteil der Fasern beträgt allgemein bis zu 80 Gew.-%,

bevorzugt etwa 20 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht an Protein.

Der Anteil an Protein beträgt allgemein 2,5 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 75 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtbeschichtungsgewicht der Hülle.

Neben dem Protein kann die Beschichtung weitere natürliche und/oder synthetische Polymere enthalten. Das sind insbesondere Polyacrylate, Polyvinylacetate und/oder (Co)Polymere mit Einheiten aus Vinylacetat, wobei ein mehr oder weniger großer Teil der Vinylacetat-Einheiten auch verseift sein kann. Diese Polymere können auch permanent weichmachende Eigenschaften haben. Solche auch als "primäre Weichmacher" bezeichneten Verbindungen sind beispielsweise Alginate, Polyvinylpyrrolidone, quartäre Vinylpyrrolidon-Copolymere (\*Gafquat), Copolymere mit Einheiten aus Vinylpyrrolidon, Maleinsäureanhydrid, Methylvinylether oder verzweigte Polysaccharide (wie Carrageenan). Der Anteil der weiteren Polymere beträgt allgemein bis zu 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 6 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht der Hülle.

20

25

5

10

15

Wenn das filmbildende Protein wasserlöslich ist, wie das beispielsweise bei der Gelatine der Fall ist, dann wird zusätzlich mindestens ein Vernetzer benötigt. Geeignete Vernetzer sind epoxidiertes Leinöl, Diketene mit langkettigen Alkylresten (allgemein mit (C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>)Alkylresten), Caramel, Tannin, Diepoxide, Citral, Aziridine, Verbindungen mit mindestens zwei Carbaldehyd-Gruppen (wie Glyoxal oder Glutardialdehyd) und/oder Polyamin-Polyamid-Epichlorhydrinharze, Acrylamide, Bis-acrylamide und Acrylmethylol sowie beliebige Mischungen davon, z.B. Acrylsäureramid-methylol und Bisacrylsäureamid-dimethylol.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist die Hülle zwei übereinanderliegende, proteinhaltige Beschichtungen auf. So kann beispielsweise die erste Beschichtung Zwischenräume in dem flächenförmigen Einlagematerial füllen. Eine weitere

kontinuierliche Beschichtung, die auch ein anderes Protein oder eine andere Mischung von Proteinen enthalten kann, wird dann in einem nachfolgenden Schritt darauf aufgebracht. Die Proteinmischungen umfassen vorzugsweise Kollagenfasern.

5

Die Beschichtung kann darüber hinaus Farbstoff und/oder Pigmente enthalten. Der Anteil der Farbstoffe und/oder Pigmente beträgt dabei allgemein 0,5 bis 12,0 Gew.-%, bevorzugt 1,0 bis 6,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Trockengewicht der Hülle.

10

30

Gegebenenfalls enthält die Hülle zusätzlich Aroma-, Geschmacks- oder Geruchsstoffe, die auf das Brät übertragbar sein können. Zu nennen ist hier insbesondere Trocken- oder Flüssigrauch.

Um zu verhindern, daß die Hülle im flachgelegten und aufgerollten Zustand verklebt, kann sie übliche Additive in untergeordneten Mengen (d.h. maximal etwa 10 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht der Hülle) enthalten. Solche Additive sind beispielsweise Aluminiumsilikate, insbesondere Kaolin, Calciumcarbonat, Siliciumdioxid, ein PVC-Pigment, Wachse oder fette Öle. Andere Additive können dazu dienen, das gewünschte Ausmaß an Bräthaftung sicherzustellen. Wenn der Proteinanteil dafür nicht ausreicht, dann ist eine übliche Innenimprägnierung vorzunehmen, wie z.B. die Präparation mit 40 % ®Aquapel um Trennwirkung zu erzielen.

Zweckmäßig enthält die erfindungsgemäße Hülle zudem noch mindestens einen sekundären Weichmacher, bevorzugt Glycerin.

Zusätzlich zu der proteinhaltigen Schicht bzw. Beschichtung kann die erfindungsgemäße Hülle noch weitere Schichten aufweisen. Diese enthalten im allgemeinen auch keine regenerierte oder gefällte Cellulose. Zusätzlich vorhanden sein können insbesondere Schichten auf Basis von Polyacrylat, Polyvinylacetat (PVA), Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylidenchlorid (PVDC), Polyvinylchlorid (PVC), Ethylen/Vinylalkohol-Copolymere (EVA), Ethylen/Acrylsäure-Copolymere, Polyvinylalkohol

(PVOH), Synthesekautschuk, Latex, Silikon oder von beliebigen Mischungen davon. Auch die zusätzlichen Schichten können die üblichen Additive enthalten, insbesondere Farbstoffe und/oder Pigmente. Diese weiteren Schichten sind als durchgehende Schichten auf dem schlauchförmigen Trägermaterial oder auf dem Flachmaterial ausgebildet. Eine oder mehrere der weiteren Schichten können auch vor der proteinhaltigen Schicht aufgebracht werden. So kann beispielsweise auf das bahnförmige Trägermaterial zuerst eine Polyacrylatschicht und dann eine Gelatineschicht aufgebracht werden. Durch passende Wahl von Art, Anzahl und Dicke der zusätzlichen Schicht(en) läßt sich die Sauerstoff- und Wasserdampfdurchlässigkeit der erfindungsgemäßen Hülle in einem weiten Bereich einstellen, so daß sie sich für verschiedenartige Nahrungsmittel verwenden läßt.

5

10

15

20

25

30

Eine zusätzliche PVDC-Schicht verleiht der Hülle eine besonders hohe Wasserdampf- und Sauerstoff-Barriere, verhindert so ein Austrocknen der Wurst und die Verfärbung des Brätes durch Oxldation (z.B. bei Leberwurst). Die PVDC-Schicht bildet bevorzugt die Außenschicht.

Die Dicke der Beschichtung(en) wird so gewählt, daß die Hülle beispielsweise die für Reifung der Wurst erforderliche Wasserdampf- und Sauerstoffdurchlässigkeit aufweist. Allgemein beträgt das Gewicht der Beschichtung nach dem Trocknen 10 bis 200 g/m², bevorzugt 20 bis 120 g/m², besonders bevorzugt 30 bis 100 g/m².

Die Hülle weist allgemein einen Wassergehalt von etwa 6 bis 20 Gew.-%, bevorzugt von etwa 8 bis 12 Gew.-%, auf. Die erfindungsgemäße Hülle kann dann vorbefeuchtet (auf einen Feuchteanteil von etwa 20 bis 30 Gew.-%) und in diesem Zustand an den Wursthersteller geliefert oder von diesem selbst vor dem Füllen gewässert werden. Überraschendenderweise hat sich gezeigt, daß die erfindungsgemäße Hülle auch ohne vorheriges Befeuchten oder Wässern problemlos gefüllt werden kann.

Die erfindungsgemäße Nahrungsmittelhülle weist eine Wasserdampfdurchlässigkeit (nach DIN 53 122) von 300 bis 1500 g/m²d, bevorzugt von 700 bis 1200 g/m²d. Ihre Sauerstoffdurchlässigkeit beträgt allgemein 700 bis 1500 cm³/m² d (bestimmt gemäß DIN 53 380 bei 65 % r.F.), gemessen an einem 5 cm² großen Stück der Hülle mit einem Wassergehalt von 8 bis 10 Gew.-% und einem Weichmachergehalt von etwa 15 Gew.-%.

5

10

Die Wasserdurchlässigkeit beträgt allgemein etwa 10 bis 100 l/m² d, bevorzugt etwa 12 bis 20 l/m² d bei 40 bar.

Je nach Zusammensetzung und Dicke der Beschichtung kann die Hülle auch rauchdurchlässig sein. Das Dehnverhalten der Hülle wird ebenfalls durch die Art und Dicke der Beschichtung bestimmt, daneben jedoch auch durch Art und Stärke der flächenförmigen Verstärkungs-Einlage. So kann die Dehnung variieren zwischen 0,1 und 25 %, bevorzugt zwischen 1 und 5 % (jeweils in Längs- und Querrichtung).

15

20

25

Verfahren und Vorrichtungen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Hülle sind dem Fachmann an sich bekannt. Dabei wird ein bahnförmiges Trägermaterial mit einer vorbestimmten Breite zunächst zu einem Schlauch geformt, beispielsweise mit einer sogenannten Formschulter. Dabei kann der Schlauch zur Aufrechterhaltung seiner Form und zur Vermeidung eines Trocknungsschrumpfes mit Stützluft beaufschlagt oder mit Kaliberstützringen in seiner runden Form gehalten werden. Anschließend wird das Trägermaterial von innen und/oder von außen nahtlos mit der proteinhaltigen Masse beschichtet, beispielsweise mit Hilfe einer Ringschlitzdüse. Das Beschichtungsmaterial (wenigstens das der ersten Beschichtung) durchdringt die flächenförmige Einlage und verbindet dadurch dessen (überlappende) Längskanten fest miteinander. Im Nahtbereich des Trägermaterials ist die Hülle dann nur unwesentlich dicker als in den übrigen Bereichen.

30

Die Hülle kann gegebenenfalls in Längsrichtung in zwei oder mehr Bahnen geschnitten werden, die sich anschließend durch Kleben, Siegeln, Nähen oder auf eine andere dem Fachmann geläufige Art zu Schläuchen mit entsprechend kleinerem Durchmesser schließen lassen. Die dabei entstehenden Hüllen mit

5

10

Längsnaht lassen sich ebenfalls als Nahrungsmittelhüllen, insbesondere als künstliche Wursthüllen einsetzen.

In einer besonderen Ausführungsform wird das bahnförmige Trägermaterial einoder beidseitig beschichtet, beispielsweise durch Besprühen, Rakelantrag, Walzenantrag, Antragen mit Hilfe einer Breitschlitzdüse oder nach anderen, dem Fachmann geläufigen Beschichtungsverfahren. Das beschichtete Flachmaterial wird gegebenenfalls bedruckt. Soweit erforderlich, wird das beschichtete Flachmaterial in Bahnen passender Breite geschnitten, die Bahnen werden in an sich bekannter Weise zu schlauchförmigen Hüllen geformt und die überlappenden Längskanten fixlert, beispielsweise durch Kleben, Nähen, Siegeln oder Verschweißen. Für die Klebenaht können beispielsweise Hotmelts, Reaktionskleber oder Proteine verwendet werden.

Die erfindungsgemäße Hülle läßt sich mit üblichen Füllmaschinen mit pastösen Nahrungsmittel füllen, insbesondere mit Wurstbrät. Bei der Verwendung als Wursthülle wird sie zweckmäßig in geraffter Form (als sogenannte Raffraupe) oder in Form von Einzelabschnitten eingesetzt. Die Einzelabschnitte sind dabei an einem Ende verschlossen, beispielsweise durch einen Metall- oder Kunststoff-Clip, durch Abbinden mit Gam oder durch Abnähen. Die Abschnitte werden dann einzeln auf das Füllrohr der Füllvorrichtung geschoben, mit Brät gefüllt und verschlossen. Die Weiterverarbeitung kann dann wie üblich durch Brühen, Kochen, Räuchern, Reifen usw. erfolgen.

Tell der vorliegenden Erfindung ist demgemäß auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Hülle als künstliche Wursthülle, insbesondere für Roh-, Brühoder Kochwurst, oder als Umhüllung für Käse.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Illustration der Erfindung. Prozente sind Gewichtsprozente, soweit nicht anders angegeben oder aus dem Zusammenhang ersichtlich.

#### Beispiel 1

5

15 ·

25

Ein Faservlies aus Hanffasern mit einem Gewicht von 19 g/m² wurde zu einem Schlauch mit einem Durchmesser von 40 mm mit überlappenden Längskanten geformt (= Kaliber 40). Der Schlauch wurde dann auf der Außenseite mit Hilfe eines ringförmigen Antragsystems mit der folgenden Mischung beschichtet:

	50,0 kg	Wasser
	5,0 kg	feingemahlene Kreide
	30,0 kg	Gelatine
10	1,0 kg	epoxidiertes Leinöl (®Edenol B316 Spezial von Henkel KGaA)
	1,5 kg	CMC (Carboxymethylcellulose-Na-Salz)
	3,01	Isopropanol

Nach dem Beschichten wurde der Schlauch in aufgeblasenem Zustand mit Heißluft getrocknet, dann flachgelegt und aufgewickelt. Das Gewicht der Beschichtung wurde danach mit 60 g/m² bestimmt. Die Hülle ließ sich problemlos raffen und auf einer automatischen Füllvorrichtung mit Brät füllen.

Eine mit Salami-Brät gefüllte Hülle zeigte innerhalb von 10 Tagen einen Gewichtsverlust von etwa 20 %.

### Beispiel 2

Ein Textilgewebe aus einem Baumwolle/Polyester-Gemisch mit einem Gewicht von 102 g/m² wurde zu einem Schlauch mit einem Durchmesser von 60 mm mit überlappenden Längskanten geformt und auf der Außenseite mit einem ringförmigen Rakel beschichtet mit einer Gemisch aus

	75,0 kg	Wasser
	7,5 kg	Cellulose (pulverförmig)
30	45,0 kg	Gelatine
	0,7 kg	Glyoxal
	1,5 kg	®Edenol B316 Spezial
	2,25 kg	CMC (Carboxymethylcellulose-Na-Salz) und
	4,51	Isopropanol.

Die beschichtete Hülle wurde im aufgeblasenen Zustand mit Heißluft getrocknet, anschließend flachgelegt und aufgerollt. Nach dem Trocknen betrug das Gewicht der Beschichtung 80 g/m².

#### 5 Beispiel 3

Ein flächenförmiges Trägermaterial aus einem Baumwoll/Polyester-Gemisch mit einem Gewicht von 58 g/m² wurde zu einem Schlauch mit einem Durchmesser von 40 mm mit überlappenden Längskanten geformt (= Kaliber 40) und von außen mit einer Mischung aus

10

30,0 kg	DAC (Desamidokollagen)
3,0 kg	Cellulose (pulverförmig)
5,0 kg	Glycerin und
1,0 kg	®Edenol B 316 Spezial.

15

beschichtet und wie im Beispiel 1 beschrieben getrocknet. Die Hülle hatte danach ein Gewicht von 150 g/m² und ein Füllkaliber von 60 mm. Sie wurde dann mit Leberwurst-Brät gefüllt. Beim Füllen wurde eine Dehnung von 5 % ermittelt.

## .20 <u>Beispiel 4</u>

Ein Faservlies aus Hanffasern mit einem Gewicht von 21 g/m² wurde zu einem Schlauch mit einem Durchmesser von 40 mm mit überlappenden Längskanten geformt (= Kaliber 40). Der Schlauch wurde dann auf der Außenseite mit Hilfe eines ringförmigen Antragsystems mit der folgenden Mischung beschichtet:

25

	50,0 kg	Wasser
	5,0 kg	feingemahlene Weizenkleie (max. 200 µm)
	30,0 kg	Gelatine
	0,5 kg	Glyoxal
30	1,0 kg	®Edenol B 316 Spezial
	1,5 kg	CMC (Carboxymethylcellulose-Na-Salz) und
	3,01	Isopropanol.

und wie im Beispiel 1 beschrieben getrocknet. Anschließend wurde hierauf Butylacrylat als weitere Schicht aufgetragen und getrocknet. Die erhaltene Hülle wurde mit Leberwurst-Brät gefüllt. Der Gewichtsverlust lag bei 5 %.

#### 5 Beispiel 5

Ein Textilgewebe aus einem Baumwolle/Polyester-Gemisch mit einem Gewicht von 102 g/m² wurde zu einem Schlauch mit einem Durchmesser von 75 mm mit überlappenden Längskanten geformt und auf der Außenseite mit einem ringförmigen Rakel beschichtet mit einer Gemisch aus

10

30

	50,0 kg	Wasser
	5,0 kg	feingemahlene Kreide
	30,0 kg	Gelatine
	0,5 kg	Glyoxal
15	1,0 kg	®Edenol B 316 Spezial
	1,5 kg	CMC (Carboxymethylcellulose-Na-Salz) und
	3,01	Isopropanol.

und wie im Beispiel 1 beschrieben getrocknet. Anschließend wurde hierauf eine weitere Schicht mit folgender Zusammensetzung aufgetragen:

	69,0 kg	Wasser
	1,8 kg	Glycerin
	4,5 kg	KPS-Wachs
25	1,2 kg	einer 20 %igen wäßrigen Lösung von Isotridecyl-polyethylenglykol-
		ether (®Genapol X-080)
	43,5 kg	einer PVDC-Dispersion mit etwa 55 % Feststoffanteil (®Ixan 554)

und der erhaltene Schlauch erneut getrocknet. Die Hülle wurde mit Leberwurst-Brät gefüllt. Der Gewichtsverlust betrug 2 %.

14

## Beispiel 6:

Ein Faservlies aus einem Baumwolle/Polyesterfaser-Gemisch mit einem Gewicht von 40 g/m² wurde durch Rakelantrag beschichtet mit einem Gemisch aus

5	30,0 kg	DAC (Desamidokollagen)
	3,0 kg	Cellulose (pulverförmig)
	5,0 kg	Glycerin und
	1,0 kg	®Edenol B 316 Spezial.

Nach dem Trocknen hatte das so beschichtete Faservlies ein Gewicht von 78 g/m². Das Faservlies wurde in Bahnen mit einer Breite von 152 mm geschnitten, die dann zu Schläuchen geformt wurden. Die überlappenden Längskanten wurden miteinander vernäht. Die auf diese Weise hergestellten Wursthüllen wurden mit Rohwurstbrät gefüllt. Sie hatten ein Füllkaliber von 48 mm.

15

5

10

20

25

**WO 2005/063027** PCT/EP2004/012769

### <u>Patentansprüche</u>

- 1. Schlauchförmige Nahrungsmittelhülle mit einer beschichteten flächenförmigen Verstärkungs-Einlage, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Beschichtung wenigstens ein filmbildendes Protein umfaßt.
- 2. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die flächenförmige Einlage ein verfestigtes Vlies oder Spinnvlies, ein Gewebe, Gewirke, Gestricke, Gelege oder eine poröse Folie ist.
- 3. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die flächenförmige Einlage imprägniert ist.
- Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, 4. dadurch gekennzeichnet, daß die flächenförmige Einlage aus Natur-15 und/oder Kunstfasern besteht, bevorzugt aus Baumwolle, Regenerat-Cellulose, Seide, Polyester, Polyamid, Polyolefin, Polyvinylacetat, Polyacrylnitril, Polyvinylchlorid, einem entsprechenden Copolymer oder einem Gemisch davon.
  - Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, 5. dadurch gekennzeichnet, daß die flächenförmige Einlage ein Gewicht 3 bis 400 g/m<sup>2</sup>, bevorzugt 10 bis 130 g/m<sup>2</sup>, besonders bevorzugt 12 bis 75 g/m<sup>2</sup>, aufweist.
  - Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, 6. dadurch gekennzeichnet, daß das Protein Gelatine und Kollagen umfaßt.
- Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, 7. dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Protein 2,5 bis 95 Gew.-%, 30 bevorzugt 20 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 75 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtbeschichtungsgewicht der Hülle.

8. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung neben mindestens einem Protein mindestens ein weiteres natürliches und/oder synthetisches Polymer enthält.

5

9. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das weitere natürliche oder synthetische Polymer ein Polyacrylat, Polyvinylacetat und/oder ein (Co)Polymer mit Einheiten aus Vinylacetat und/oder aus Einheiten von verseiftem Vinylacetat (Vinylalkohol) ist.

10

- 10. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das weitere natürliche oder synthetische Polymer als primärer Weichmacher wirkt.
- 11. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das weitere natürliche oder synthetische Polymer ein Alginat, ein Polyvinylpyrrolidon, ein quartäres Vinylpyrrolidon-Copolymer, ein Copolymer mit Einheiten aus Vinylpyrrrolidon, Maleinsäureanhydrid oder Methylvinylether oder ein verzweigtes Polysaccharid ist.

20

12. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, das der Anteil des mindestens einen weiteren natürlichen und/oder synthetischen Polymers bis zu 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 6 bis 25 Gew.-%, beträgt, jeweils bezogen auf das Trockengewicht der Hülle.

25

30

13. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine Verbindung enthält, die das Protein vernetzt und dadurch dessen Wasserlöslichkeit vermindert oder aufhebt.

14. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Vernetzer epoxidiertes Leinöl, ein Diketen mit mit (C<sub>10</sub> - C<sub>18</sub>)Alkylresten, Caramel, Tannin, ein Diepoxid, Citral, ein Aziridin, Glyoxal, Glutardialdehyd und/oder ein Polyamin-Polyamid-Epichlorhydrinharz ist.

5

15

20

- 15. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie Farbstoffe und/oder Pigmente enthält.
- 16. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Farbstoffe und/oder Pigmente 0,5 bis 12,0 Gew.-%, bevorzugt 1,0 bis 6,0 Gew.-%, beträgt, jeweils bezogen auf das Trockengewicht der Hülle.
  - 17. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich mindestens ein weitere Schicht aufweist, die kein Protein enthält.
    - 18. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die weitere Schicht eine Schicht auf Basis von Polyacrylat, Polyvinylacetat (PVA), Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylidenchlorid (PVDC), Polyvinylchlorid (PVC), Polyvinylalkohol (PVOH), Synthesekautschuk, Latex, Silikon oder einer beliebigen Mischung davon ist.
- 19. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18,
  dadurch gekennzeichnet, daß sie innen und/oder außen imprägniert ist,
  bevorzugt mit Mitteln, die zur Einstellung der Bräthaftung oder zur
  Verbesserung der Schimmelresistenz dienen, und/oder Mitteln, die übertragbaren Farb-, Aroma-, Geruchs- und/oder Geschmacksstoffe umfassen.
- 20. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Längsnaht aufweist, bevorzugt eine Klebe-, Siegel- oder Schweißnaht oder eine genähte Naht.

- Verfahren zur Herstellung der Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß ein flächenförmiges Trägermaterial mit einer vorbestimmten Breite zu einem Schlauch geformt, der Schlauch zur Aufrechterhaltung seiner Form mit Stützluft beaufschlagt oder mit Kaliberstützringen in seiner runden Form gehalten und von innen und/oder von außen nahtlos mit der proteinhaltigen Beschichtung versehen wird.
- Verfahren zur Herstellung der Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß ein flächenförmiges Trägermaterial ein- oder beidseitig mit der proteinhaltigen Beschichtung versehen, das beschichtete Trägermaterial gegebenenfalls auf passende Breite geschnitten und zu einem Schlauch geformt wird, dessen überlappende Längskanten fest miteinander verbunden werden, bevorzugt durch Nähen, Kleben, Siegeln oder Verschweißen.
  - 23. Verwendung der Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20 als künstliche Wursthülle, bevorzugt für Roh-, Brühoder Kochwurst, oder als Käsehülle.

20

5

PCT/EP2004/012769

WO 2005/063027

5

10

25

19

## GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro am 19 April 2005 (19.04.05) eingegangen; ursprünglicher Anspruch 1 geändert; neuer Anspruch 24 hinzugefügt; alle weiteren Ansprüche unverändert (2 Seiten)]

- 1. Schlauchförmige Nahrungsmittelhülle mit einer beschichteten flächenförmigen Verstärkungs-Einlage, dadurch gekennzeichnet, daß auf mindestens einer Seite der Verstärkungs-Einlage eine Beschichtung aufgebracht ist, die wenigstens ein filmbildendes Protein umfaßt.
- Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die flächenförmige Einlage ein verfestigtes Vlies oder Spinnvlies, ein Gewebe, Gewirke, Gestricke, Gelege oder eine poröse Folie ist.
- 3. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die flächenförmige Einlage imprägniert ist.
- Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die flächenförmige Einlage aus Naturund/oder Kunstfasern besteht, bevorzugt aus Baumwolle, Regenerat-Cellulose, Seide, Polyester, Polyamid, Polyolefin, Polyvinylacetat, Polyacrylnitril, Polyvinylchlorid, einem entsprechenden Copolymer oder einem Gemisch davon.
  - 5. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die flächenförmige Einlage ein Gewicht 3 bis 400 g/m², bevorzugt 10 bis 130 g/m², besonders bevorzugt 12 bis 75 g/m², aufweist.
  - 6. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Protein Gelatine und Kollagen umfaßt.
- 7. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Protein 2,5 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 75 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtbeschichtungsgewicht der Hülle.

**GEÄNDERTES BLATT (ARTIKEL 19)** 

21. Verfahren zur Herstellung der Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß ein flächenförmiges Trägermaterial mit einer vorbestimmten Breite zu einem Schlauch geformt, der Schlauch zur Aufrechterhaltung seiner Form mit Stützluft beaufschlagt oder mit Kaliberstützringen in seiner runden Form gehalten und von innen und/oder von außen nahtlos mit der proteinhaltigen Beschichtung versehen wird.

5

20

25

- Verfahren zur Herstellung der Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß ein flächenförmiges Trägermaterial ein- oder beidseitig mit der proteinhaltigen Beschichtung versehen, das beschichtete Trägermaterial gegebenenfalls auf passende Breite geschnitten und zu einem Schlauch geformt wird, dessen überlappende Längskanten fest miteinander verbunden werden, bevorzugt durch Nähen, Kleben, Siegeln oder Verschweißen.
  - 23. Verwendung der Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20 als künstliche Wursthülle, bevorzugt für Roh-, Brühoder Kochwurst, oder als Käsehülle.
  - 24. Wursthülle gemäß Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß sie in geraffter Form als sogenannte Raffraupe oder in Form von Einzelabschnitten eingesetzt wird, wobei die Einzelabschnitte an einem Ende durch einen Metall- oder Kunststoff-Clip, durch Abbinden mit Garn oder durch Abnähen verschlossen sind.

#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT /EP2004/012769

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A22C13/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

#### B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 A22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

Category °	Citation of document, with Indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to daim No.
X	US 4 142 013 A (HAMMER ET AL) 27 February 1979 (1979-02-27) column 2, lines 15-34 column 3, lines 62-68 claim 1 figures	1-23
<b>X</b>	DE 44 18 368 A1 (TOWA KAKO CO., LTD., TOKIO/TOKYO, JP) 1 December 1994 (1994-12-01) page 2, lines 16-46; claims 1-5	1-23
X	EP 0 914 772 A (VISKASE CORPORATION) 12 May 1999 (1999-05-12) paragraph '0004!; claims 1,13	1,21
,		

X Further documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.
<ul> <li>Special categories of cited documents:</li> <li>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</li> <li>"E" earlier document but published on or after the International filing date</li> <li>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</li> <li>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</li> <li>"P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed</li> </ul>	<ul> <li>"T". later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but died to understand the principle or theory underlying the invention</li> <li>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</li> <li>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</li> <li>"8" document member of the same patent family</li> </ul>
Date of the actual completion of the International search	Date of mailing of the International search report
25 February 2005	11/03/2005
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Kock, S

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In ational Application No
PCT/EP2004/012769

		PCT/EP2004/012769				
	C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.				
X	GB 1 544 155 A (FUJI OIL CO LTD) 11 April 1979 (1979-04-11) page 1, line 99 - page 2, line 10 page 3, line 123 - page 4, line 2	1,21				
<b>X</b>	EP 0 286 026 A (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 12 October 1988 (1988-10-12) column 1, lines 1-10 column 2, lines 19-40 claims 1,9	1,21				
	US 2002/064580 A1 (GORD HERBERT ET AL) 30 May 2002 (2002-05-30) paragraphs '0002!, '0016! - '0020!; claims 1,2	1,21				

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/012769

Patent document cited in search report			Publication -date		Patent family member(s)		Publication date
US	4142013	A	27-02-1979	DE	2447757	A1	22-04-1976
				AT	354232	В	27-12-1979
				AT	742577	Α	15-05-1979
				AT	348317	В	12-02-1979
				AT	763175	Α	15-06-1978
				BE	834242	A1	06-04-1976
				CA	1046867	A1	23-01-1979
				DK	449775	Α	08-04-1976
				FR	2287279	A1	07-05-1976
				GB	1525404	Α	20-09-1978
				ΙE	41744	B1	12-03-1980
				IT	1047698	B	20-10-1980
				JP	51063877	A	02-06-1976
				LU		A1	24-05-1977
				NL	•	A	09-04-1976
				SE	7511165	A	08-04-1976
				US 	4097623	A	27-06-1978 
DE	4418368	A1	01-12-1994	JP	6335346	Α	06-12-1994
EP	0914772	Α	12-05-1999	US	6083581	Α	04-07-2000
				CA	2251210	A1	11-05-1999
				EP	0914772	A2	12-05-1999
GB	1544155	A	11-04-1979	NONE			
EP	0286026	A	12-10-1988	DE	3711712	A1	27-10-1988
				AT	74712	T	15-05-1992
				CA	1324288	C	16-11-1993
				DE	3870015	D1	21-05-1992
				EP		A1	12-10-1988
				FI		Α	08-10-1988
				JP	63269941	Α	08-11-1988
US	2002064580	A1	30-05-2002	DE	10035799	A1	31-01-2002
				EP	1174036	A1	23-01-2002

#### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2004/012769

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 A22C13/00

Nach der Internationalen Patentidassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

#### B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A22C

Recherchlerte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 142 013 A (HAMMER ET AL) 27. Februar 1979 (1979-02-27) Spalte 2, Zeilen 15-34 Spalte 3, Zeilen 62-68 Anspruch 1 Abbildungen	1-23
X	DE 44 18 368 A1 (TOWA KAKO CO., LTD., TOKIO/TOKYO, JP) 1. Dezember 1994 (1994-12-01) Seite 2, Zeilen 16-46; Ansprüche 1-5	1-23
X	EP 0 914 772 A (VISKASE CORPORATION) 12. Mai 1999 (1999-05-12) Absatz '0004!; Ansprüche 1,13	1,21
	-/	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	X Siehe Anhang Patentfamille
<ul> <li>Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</li> <li>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeulsam anzusehen ist</li> <li>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</li> <li>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zwelfelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</li> <li>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</li> <li>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</li> </ul>	kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist  *& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche  25. Februar 2005	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts  11/03/2005
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Kock, S

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2004/012769

A /= · ·		7(1/2/2004/012/09
C.(Fortsetz Kategorie <sup>o</sup>	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN  Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommend	en Teile Betr. Anspruch Nr.
X	GB 1 544 155 A (FUJI OIL CO LTD) 11. April 1979 (1979-04-11)	1,21
	Seite 1, Zeile 99 - Seite 2, Zeile 10 Seite 3, Zeile 123 - Seite 4, Zeile 2	
X	EP 0 286 026 A (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 12. Oktober 1988 (1988-10-12) Spalte 1, Zeilen 1-10 Spalte 2, Zeilen 19-40 Ansprüche 1,9	1,21
X	US 2002/064580 A1 (GORD HERBERT ET AL) 30. Mai 2002 (2002-05-30) Absätze '0002!, '0016! - '0020!; Ansprüche 1,2	1,21
;		

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seiben Patentfamilie gehören

PCT/EP2004/012769

	herchenbericht es Patentdokumen	t	Datum der Veröffentlichung	1	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4	142013	A	27-02-1979	DE	2447757 A1	22-04-1976
				AT	354232 B	27-12-1979
				AT	742577 A	15-05-1979
				AT	348317 B	12-02-1979
				AT	763175 A	15-06-1978
				BE	834242 A1	06-04-1976
				CA	1046867 A1	23-01-1979
				DK	449775 A	08-04-1976
				FR	2287279 A1	07-05-1976
				GB	1525404 A	20-09-1978
				IE	41744 B1	12-03-1980
				IT	1047698 B	20-10-1980
				JP	51063877 A	02-06-1976
				LU	73524 A1	24-05-1977
				NL	7511731 A	09-04-1976
				SE	7511165 A	08-04-1976
				US	4097623 A	27-06-1978
DE 4	418368	A1	01-12-1994	JP	6335346 A	06-12-1994
EP 0914772	914772	Α	12-05-1999	US	6083581 A	04-07-2000
				CA	2251210 A1	11-05-1999
				EP	0914772 A2	12-05-1999
GB 1	544155	A	11-04-1979	KEINE		
EP 0	286026	A	12-10-1988	DE	3711712 A1	27-10-1988
				AT	74712 T	15-05-1992
				CA	1324288 C	16-11-1993
				DE	3870015 D1	21-05-1992
				EP	0286026 A1	12-10-1988
				FI	881561 A	08-10-1988
			JP	63269941 A	08-11-1988	
US 2	002064580	A1	30-05-2002	DE	10035799 A1	31-01-2002
		_	— · - <del>-</del>	EP	1174036 A1	23-01-2002